






**ELECTLET MATERIAL**

**Patent number:** JP1287914  
**Publication date:** 1989-11-20  
**Inventor:** NISHIURA EIICHI; ANDO KATSUTOSHI  
**Applicant:** TORAY INDUSTRIES  
**Classification:**  
- international: D06M10/00; H01G7/02  
- european:  
**Application number:** JP19880117950 19880513  
**Priority number(s):** JP19880117950 19880513

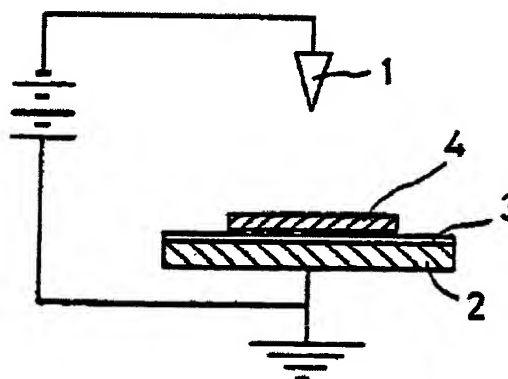
**Also published as:**

 EP0375781 (A1)  
 WO8911156 (A1)  
 US5057710 (A1)  
 EP0375781 (A4)  
 EP0375781 (B1)

Abstract not available for JP1287914

Abstract of corresponding document: **EP0375781**

This invention relates to an electret material having thermal stability and capable of having high trapped charge quantity and stably existing for a long period of time and a process for preparing said electret material. The electret material of the present invention is characterized in that it comprises 100 parts by weight of polypropylene, 0.01 to 2 parts by weight of at least one stabilizer selected from among hindered amine, nitrogen-containing hindered phenol, and metal-containing hindered phenol stabilizers and that at least part of said propylene has such a molecular weight distribution that the Mw/Mn ratio wherein Mw is a weight-average molecular weight is 5.5 or less. The electret material of the present invention can be widely used for various applications and, e.g., is best suited for use in, e.g., various filter materials, wiper materials, adsorption materials, masking materials, and dust-proof materials.



Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11) 特許番号

第2672329号

(45) 発行日 平成9年(1997)11月5日

(24) 登録日 平成9年(1997)7月11日

(51) Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 G 7/02			H 0 1 G 7/02	A
D 0 6 M 10/00			D 0 6 M 10/00	L

請求項の数2 (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願昭63-117950  
(22) 出願日 昭和63年(1988)5月13日  
(65) 公開番号 特開平1-287914  
(43) 公開日 平成1年(1989)11月20日  
  
審判番号 平6-16372

(73) 特許権者 999999999  
東レ株式会社  
東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号  
(72) 発明者 西浦 栄一  
滋賀県大津市国山1丁目1番1号 東レ  
株式会社滋賀事業場内  
(72) 発明者 安藤 勝敏  
滋賀県大津市国山1丁目1番1号 東レ  
株式会社滋賀事業場内

合議体  
審判長 小原 英一  
審判官 河合 厚夫  
審判官 菅野 芳男

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 エレクトレット材料

1

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】 分子量分布において $M_w/M_n$  ( $M_w$ :重量平均分子量、 $M_n$ :数平均分子量) 比が5.5以下のポリプロピレン100重量部に対し、少なくともヒンダードアミン系安定剤を0.01重量部以上2重量部以下配合し、かつトラップ電荷量が $7.5 \times 10^{-10}$  クーロン/cm<sup>2</sup> 以上であるエレクトレット材料。

【請求項2】 メルトブロー不織布よりなるものであることを特徴とする特許請求の範囲(1)項記載のエレクトレット材料。

【発明の詳細な説明】

【産業上の利用分野】

本発明は、耐熱安定性があり、かつ高いトラップ電荷量を有し得て、長時間にわたり安定であるエレクトレット材料に関するものである。

2

【従来技術】

従来、高分子重合体のエレクトレット化する方法としては、静電気ハンドブック(オーム社、昭和56年30日発行)の第155ページ、特開昭61-289177号公報などに各種の方法が述べられているが、いずれの方法も結果的には、シート構成物内に電子の注入、イオンの移動、双極子の配向などを生ぜしめることで分極し、シートに電荷を付与するというものである。

また、高いエレクトレット化効果を得るためのエレクトレット技術の一つとして、高分子重合体に配合物を添加してエレクトレット化効果をもたせエレクトレット材料とすることが提案され、例えば、特開昭60-196922号公報に記載された方法等がある。

しかしながら、ポリプロピレンに脂肪酸金属塩を配合しコロナ処理を行うという上記特開昭60-196922号公報

に記載された方法では、トラップ電荷量がある程度増し、エレクトレット化の効果は認められるものの、それだけでは十分なエレクトレット材料として使用できるレベルでなかった。

#### 【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、かかる従来品の有する欠点を解消した、エレクトレット材料を提供することであり、特に、高いトラップ電荷量を高温サイドに有することで、長時間にわたり電荷を安定に保つことのできる、エレクトレット材料を提供せんとするものである。

#### 【課題を解決するための手段】

上記目的を達成する本発明は、次の構成を有する。

すなわち、分子量分布において $M_w/M_n$  ( $M_w$ :重量平均分子量、 $M_n$ :数平均分子量)比が5.5以下のポリプロピレン100重量部に対し、少なくともヒンダードアミン系安定剤を0.01重量部以上2重量部以下配合し、かつトラップ電荷量が $7.5 \times 10^{-10}$  クーロン/cm<sup>2</sup>以上であるエレクトレット材料である。

#### 【作用】

以下に本発明について詳細に説明する。

本発明者らは、高いトラップ電荷量を高温サイドに有することで、長時間にわたり電荷を安定に保つことができるエレクトレット材料を得るため鋭意研究を続けるうちに、特に、分子量分布において $M_w/M_n$  ( $M_w$ :重量平均分子量、 $M_n$ :数平均分子量)比が5.5以下のポリプロピレン100重量部に対し、少なくともヒンダードアミン系安定剤を0.01重量部以下2重量部以上配合してなる材料を、成形した後に、該成形対にエレクトレット処理を行うことで、高レベルのエレクトレット材料が得られることを見出した。

材料の構成物の一部であるポリプロピレンを従来通常の方法で重合した場合、通常、分子量分布において $M_w/M_n$ 比は6~8程度となるが、本発明者らは、ポリプロピレンの分子量分布がシャープ ( $M_w/M_n$ 比が小さい)であることがエレクトレット化に好ましいという知見を得たものであり、該 $M_w/M_n$ 比が5.5以下であるものを用いることが重要であり、更に望ましくは4以下のものを用いることである。

このように分子量分布をシャープにする方法としては、ポリプロピレンに(1)ラジカル発生剤を混合して減成する方法、(2)熱減成する方法、(3)混練して減成する方法、(4)放射線を照射して減成する方法などがあり、いずれの方法でもよいが、最も効果的な方法は、本発明者らの知見によれば、ポリプロピレンパウダーにラジカル発生剤、熱安定剤などを混合して押出し機中で減成する方法であるが、特にこの方法に限定されるものではない。

なお、上記方法の場合、ラジカル発生剤としては、各種の過酸化物、ジアゾ化合物などを用いることができ、混合割合、種類、減成温度、減成時間、他に混合される

配合剤などに応じて混合量は適宜変わるべきものであるが、一般的にはポリプロピレン100重量部に対し0.0005重量部から0.5重量部とするのがよいものである。

本発明のエレクトレット材料の構成物の一部である安定剤は、少なくともヒンダードアミン系安定剤を含むことが重要であり、ヒンダードアミン系安定剤として具体的には例えば、ポリ[ { (6-(1,1,3,3-テトラメチルブチル)イミノ-1,3,5-トリアジン-2,4-ジイル) { (2,2,6,6-テトラメチル-4-ビペリジル)イミノ } }ヘキサメチレン { (2,2,6,6-テトラメチル-4-ビペリジル)イミノ } ]、コハク酸ジメチル-1-(2-ヒドロキシエチル)-4-ヒドロキシ-2,2,6,6-テトラメチルビペリジン重縮合物、2-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-2-*n*-ブチルマロン酸ビス(1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ビペリジル)などがある。

本発明のエレクトレット材料には、ヒンダードアミン系安定剤に加えて、含窒素ヒンダードフェノール系、金属塩ヒンダードフェノール系、フェノール系、硫黄系、燐系などの安定剤が含まれていてもよい。

以下、具体的なものを例示すると、含窒素ヒンダードフェノールでは、1,3,5-トリス(4-*t*-ブチル-3-ヒドロキシ-2,6-ジメチルベンジル)イソシアヌル酸、あるいは、1,3,5-トリス(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)イソシアヌル酸などがある。

金属塩ヒンダードフェノールでは、3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル-モノ-エチル-ホスホネートのカルシウム塩、3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル-モノ-エチル-ホスホネートのニッケル塩、あるいは同上化合物のマグネシウム塩などがある。

フェノール系では、1,3,5-トリメチル-2,4,6-トリス(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン、ペンタエリスリチル-テトラキス[3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、オクタデシル-3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネートなどがある。

硫黄系としては、ジステアリルチオジプロピオネート、ジラウリルチオジプロピオネートなどがある。

燐系としては、ジステアリルペンタエリスリトールジホスファイトなどがある。

なお、さらに詳細な検討の結果、特にヒンダードアミン系の安定剤のうちでも、ポリ[ { (6-(1,1,3,3-テトラメチルブチル)イミノ-1,3,5-トリアジン-2,4-ジイル) { (2,2,6,6-テトラメチル-4-ビペリジル)イミノ } }ヘキサメチレン { (2,2,6,6-テトラメチル-4-ビペリジル)イミノ } ]である場合、最も効果的であるようである。

本発明において、上記安定剤に加えて紫外線吸収剤

(たとえば、ベンゾトリアゾール系)などを併用し配合してもよい。

安定剤の配合量が0.01重量部未満であると使用中に一部消費されエレクトレット化効果の低下、材料自体の耐熱安定性が不足すること、また2重量部よりも多く配合した場合、エレクトレット化については問題ないが、材料としての均一性に欠けること、および変色現象が発生することなど副次的な現象が発生することがあり好ましくない。このような点を考慮した配合量として好ましくは、0.02重量部～0.7重量部、さらに好ましくは0.05重量部～0.5重量部の範囲である。

上述した通りの知見から、本発明に用いられる安定剤は、比較的分子量が大きく、加工時の熱(200～400℃程度)に対してもほとんど揮発したり、分解しない安定な安定剤であることが重要であるように思われる。

さらにポリプロピレンと安定剤は、相溶性があることも長期間の安定性の面から重要である。

材料として提供する形態として、シート状物、フィルム状物、繊維状物、パイプ状物などがある。

本発明においてはいずれの形態でもエレクトレットの効果を示すが、繊維シート、とくに極細繊維シート(例えば、平均繊度0.1デニール以下のメルトブロー不織布など)は好ましいものである。

上述安定剤が配合されたポリプロピレンのエレクトレット性については熱安定性が高く、過酷な条件で使用されてもトラップ電荷量の低下は僅かである。

そして、本発明のエレクトレット材料は、熱刺激脱分極電流からのトラップ電荷量が $7.5 \times 10^{-10}$ クーロン/cm<sup>2</sup>以上であることが重要である。トラップ電荷量が $7.5 \times 10^{-10}$ クーロン/cm<sup>2</sup>未満では、本発明の高性能を有するエレクトレット材料としての効果を得ることができない。

#### [実施例]

以下に実施例に従い本発明を説明する。

なお、下記実施例において、熱刺激脱分極電流からのトラップ電荷量の測定は次の通りである。

すなわち、熱刺激脱分極電流からのトラップ電荷量の測定方法は、第2図の模式図で示すように温度コントロール装置5を有する加熱槽6の中に設置したエレクトレット材料4の両面を電極7、8で強くはさんで、この電極と高感度電流計9を接続して測定する。

すなわち、加熱槽を一定昇温速度、例えば、室温から融点付近まで5℃/minで昇温すると、トラップされた電荷が脱分極して電流が流れる。この電流をデーター処理装置10を経てレコーダー11に記録すると種々の温度領域における脱分極電流曲線が得られる。

トラップ電荷量は、この脱分極によって移動した電荷量を測定試料の面積で割った商(単位:クーロン/cm<sup>2</sup>)である。

熱刺激脱分極電流からのトラップ電荷量の測定でトラップ電荷が高温に位置すると、エレクトレットは安定

で、トラップ電荷量が多いと効果が高いものである。

#### [実施例]

##### 実施例及び比較例

ポリプロピレン100重量部に対し、ベース安定剤として、2,6-ジ-*t*-ブチル-*p*-クレゾール0.03重量部、ハロゲン捕捉剤として、ステアリン酸カルシウム0.1重量部配合する。

これとポリ〔{6-(1,1,3,3-テトラメチルブチル)イミノ-1,3,5-トリアジン-2,4-ジイル}{(2,2,6,6-テトラメチル-4-ビペリジル)イミノ}ヘキサメチレン{(2,2,6,6-テトラメチル-4-ビペリジル)イミノ}〕(以後、安定剤Aと略称)、ペンタエリスリチル-テトラキス〔3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート〕(以後、安定剤Bと略称)、1,3,5-トリス(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)イソシアヌル酸(以後、安定剤Cと略称)、3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシ-*p*-ベンジル-モノ-エチル-ホスホネートのカルシウム塩(以後、安定剤Dと略称)、DSTDP(以後、安定剤Eと略称)、2-ヒドロキシ-4-*n*-オクトキシベンゾフェノン(以後、安定剤Fと略称)を適宜配合し、ラジカル発生剤を混合して減成する方法でMIが45前後と295で、Mw/Mnが4.5～5.2と2.8および減成しないでMIが45前後でMw/Mnが6.6のチップを13種類作成した。

上記チップをメルトブロー方法により目付30g/m<sup>2</sup>、平均繊維径がほぼ0.03デニールになるようにメルトブロー紡糸し、不織布シートを得た。

得られたシート中の安定剤の配合量は、第1表、第2表のごとくであった。

このシートに第1図の装置によりエレクトレット加工を施した。

条件は、印加電極として体積抵抗率 $10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ の鉄材の針状電極1を1本使用し、1辺が20cmの正方形の鉄板をアース電極2とし、アース電極2上にはカーボン粒子を配合したポリ塩化ビニルからなる厚さが0.5mm、1辺が20cmの正方形の体積抵抗率 $10^4 \Omega \cdot \text{cm}$ の半導性を有するシート3を設置し、25℃で湿度が65%雰囲気、針状電極1と不織布シート4との距離を5cmとし、印加電圧を-30kV、印加時間10secでエレクトレット加工を施した。

エレクトレット加工された不織布シート4のエレクトレットレベルを、熱刺激脱分極電流からのトラップ電荷量で求めた結果は、第1表、第2表の通りである。

実施例1～4の場合と、比較例2～6の場合において、それぞれ安定剤により差はあるが、分子量分布においてMw/Mn比を小さくした効果は著しいことがわかる。

比較例1からわかるように、ヒンダードアミン系安定剤である安定剤Aを含まない場合はエレクトレット化の効果は劣る。

一方、安定剤のほとんど入っていない比較例7、8、

9の場合、トラップ電荷量は少なく、レベルが低い。こ \* を小さくした二つの要因の複合の効果と考えられる。  
 れらのことは、安定剤と、分子量分布においてMw/Mn比 \*

第 1 表

安定剤	実施例-1	実施例-2	比較例-1	実施例-3	実施例-4
Mw/Mn比	4.8	5.2	4.9	4.7	2.8
MI	42	45	45	48	295
安定剤A	0.048	0.190		0.040	0.045
安定剤B	0.025				0.026
安定剤C			0.155		
安定剤D	0.026		0.220		0.027
安定剤E		0.160			
安定剤F					0.100
トラップ電荷量	$9.1 \times 10^{-10}$	$7.5 \times 10^{-10}$	$7.0 \times 10^{-10}$	$7.7 \times 10^{-10}$	$10 \times 10^{-10}$

ベース安定剤 BHTは0.001重量部～0.003重量部残存

ハロゲン捕捉剤 ステアリン酸カルシウムは0.09重量部～0.10重量部残存

安定剤A：ポリ[{(6-(1,1,3,3-テトラメチルブチル)イミノ-1,3,5-トリアジン-2,4-ジイル)  
 {(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)イミノ}ヘキサメチレン{(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)イミノ}]

安定剤B：ペンタエリスリチル-テトラキス[3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]

安定剤C：1,3,5-トリス(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)イソシアヌル酸

安定剤D：3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル-モノ-エチル-ホスホネートのカルシウム塩

安定剤E：ジステアリルチオジプロピオネート

安定剤F：2-ヒドロキシ-4-n-オクトキシベンゾフェノン

第 2 表

安定剤	比較例-2	比較例-3	比較例-4	比較例-5	比較例-6	比較例-7	比較例-8	比較例-9
Mw/Mn比	6.7	6.9	6.7	7.0	6.5	6.8	4.9	2.9
MI	45	45	44	47	45	46	45	295
安定剤A	0.050	0.215		0.050	0.052			
安定剤B	0.025				0.025			
安定剤C			0.150					
安定剤D	0.025		0.220		0.025			
安定剤E		0.204						
安定剤F					0.115			
トラップ電荷量	$4.1 \times 10^{-10}$	$2.2 \times 10^{-10}$	$1.2 \times 10^{-10}$	$3.1 \times 10^{-10}$	$4.2 \times 10^{-10}$	$5.0 \times 10^{-11}$	$5.5 \times 10^{-11}$	$5.9 \times 10^{-11}$

ベース安定剤 BHTは0.003重量部～0.005重量部残存

ハロゲン捕捉剤 ステアリン酸カルシウムは0.09重量部～0.11重量部残存

[発明の効果]

定であるエレクトレット材料を提供することができる。

本発明のエレクトレット材料は上述のごとく、高いト 従って、各種フィルター材料だけでなく、一般フィルター、ワイパー材料、吸着材料、マスク部分、防塵衣部

ラップ電荷量を有し得るものであり、長時間にわたり安

50

材などにも最適であり、広汎な用途に用いることができる。

【図面の簡単な説明】

第1図はエレクトレット加工の1例法を示す概略図である。

第2図は熱刺激脱分極電流からのトラップ電荷量の測定方法を示す概略図である。

1:針状電極

2:アース電極

3:半導性を有するシート

\* 4:不織布シート

4a:エレクトレット材料

5:温度コントロール装置

6:加熱槽

7:電極

8:電極

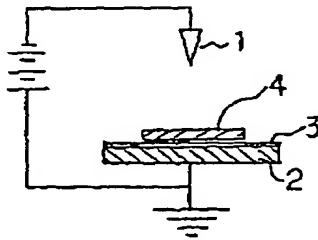
9:高感度電流計

10:データー処理装置

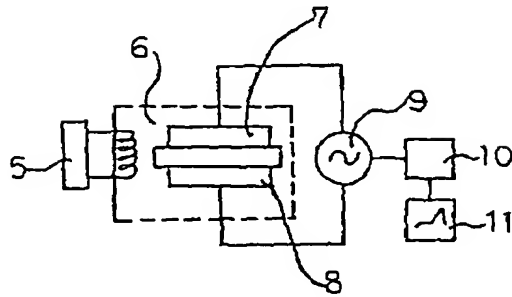
11:レコーダー

\*10

【第1図】



【第2図】



フロントページの続き

- (56)参考文献 特開 昭61-215771 (J P, A)  
 特開 昭62-263309 (J P, A)  
 特開 昭58-160333 (J P, A)  
 特開 昭61-102476 (J P, A)  
 特開 昭61-174471 (J P, A)  
 特公 昭61-21421 (J P, B 2)  
 特公 昭62-20825 (J P, B 2)